

## KH2PO4型混晶のガラス的性質と結晶構造

著者	小野 泰弘
号	1201
発行年	1988
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9937">http://hdl.handle.net/10097/9937</a>

氏 名	小 野 泰 弘
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型混晶のガラス的性質と結晶構造
指 導 教 官	東北大学教授 山田 昌
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 山田 昌 東北大学教授 猪苗代 盛 東北大学教授 渡邊 剛 東北大学教授 齋藤 好民

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) は、古くからよく知られた代表的強誘電体であり、その発見以来、多くの同型の結晶が見いだされてきた。これら KDP 型結晶に共通する結晶構造の特徴は、 $\text{PO}_4$  基を結んでいる水素結合による 3 次元的な網目構造であり、これが相転移と深く関わっている。これまでの多くの研究により、KDP 型結晶の強誘電的相転移は、水素原子核 (プロトン) が二つの安定位置の間を往復しているような無秩序構造から、一方の安定位置だけを取る秩序構造への転移であることが知られている。これら同型の結晶群のうち、 $\text{NH}_4$  を含むものだけが他の化合物と異なるプロトン配位を取り、反強誘電的である。

最近、KDP と同型の強誘電体  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (RDP) と反強誘電体  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) の混晶  $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  の研究において、強誘電的な相転移も反強誘電的な相転移も示さない組成領域 ( $0.22 < x < 0.74$ ) が見いだされた。この組成領域の誘電分散の挙動がスピングラスの帯磁率の分散の様子とよく似ていることから、低温でダイポールガラスになると言われている。RDP と ADP のような異なるプロトン配位をとる結晶どうしの混晶では、温度の低下により上に述べた二種類のプロトンの秩序化に競合が生じ、プロトンは二つの安定位置のどちらか一方に無秩序に凍結してしまうと考えられる。これは時間的な無秩序状態から空間的な乱れを持つ無秩序状態への変化である。KDP 型結晶の自発分極発生の機構の考え合わせると、プロトンの無秩序な凍結にともない K, P 原子も微小な変位を生じることになるが、その方向はまちまちであるため長距離秩序

となりえず、自発分極は現れないと考えられる。従って、熱振動によるP原子の平均位置からの変位の二乗平均、即ち温度因子に、プロトンの無秩序な凍結にともなって発生する原子位置の乱れが加わることになる。一方、プロトンは時間的な無秩序状態から空間的な無秩序状態に凍結したとしても、無秩序な凍結のため空間的平均ではプロトンは二つの安定位置に等確率で存在することになり、時間および空間的平均を観測している回折現象に変化は現れない。このようにダイポールガラスにおける空間的乱れの回折実験の結果との間には密接な関連が予想され、精密な結晶構造解析によってガラス領域を持つ混晶系の結晶構造学的乱れに関する、直接的な知見を得ることができる。

一般に、乱れた構造の解析は困難で、解が得られない場合に遭遇するのは珍しいことではない。格子定数の差の大きい結晶同士の混晶を育成したときに生じる原子位置の乱れを、少なくともa-b面内で軽減できる $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ 混晶系が、構造解析に際して $R_{b_{1-x}}(NH_4)_xH_2PO_4$ 混晶系より有利であると予想される。

また、最もよく研究され、結晶構造に関する詳細なデータが揃っているのはKDPである。従って、 $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ 混晶系がガラス領域を持つならば、解析結果を検討する上でも $R_{b_{1-x}}(NH_4)_xH_2PO_4$ 混晶系よりも望ましい。本研究は、結晶育成の困難さから殆ど研究されていない $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ 混晶系の結晶育成から始めてガラス領域の存在を確認し、X線回折、中性子回折により、ダイポールガラスにおける原子位置の乱れを明らかにしようとするものである。

## 第2章 実験方法

第1章の内容を踏まえて、必要となる実験法の説明を行った。特に中性子飛行時間法を用いた中性子回折法について詳述した。

## 第3章 結晶構造解析

結晶構造解析法の原理、回折強度の補正法を詳述した。結晶によるX線回折および中性子回折は、全く同じ形式で記述されるので、X線結晶構造解析と同じ手法が中性子による結晶構造解析にも適用される。結晶構造解析では、構造因子の実測値と構造因子の計算値が最も合うように原子位置及び温度因子を最小二乗法により決定する。

## 第4章 実験結果

$K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ 混晶はKDPとADPの混合水溶液から徐冷法により育成された。育成の特徴は、精密な温度制御に依って母液を未飽和から飽和になる直前の温度に保ちながら、母液に種結晶を投下する方法を採用したことである。これによって、従来、粉末状の沈澱しかできないとされていた組成でも、数mm角ほどの透明結晶が育成できることを見いだした。得られた混晶について定量分析、格子定数の測定を行い、混晶中の組成xと格子定数a、cの関係を明らかにした。組成の異なるいくつかの混晶の誘電測定の結果、 $K_{0.77}(NH_4)_{0.23}H_2PO_4$ の誘電率のピークを示す温度に周波数依存性がみられた。さらにこの混晶では履歴曲線は観測されず、常誘電的である。以上により、 $K_{0.77}(NH_4)_{0.23}H_2PO_4$ がダイポールガラスになることが明らかとなった。

この組成の混晶を試料として、X線回折強度の測定を293K, 215.3K, 131.3K, 91.8K の各温度で行った。また、同じ組成の試料を用いて中性子回折強度の測定を293K, 89K, 69K, 50K, 12K の各温度で行った。

## 第5章 X線回折強度データの解析

格子定数  $a$ ,  $c$  は温度下降とともに減少するが、110K 付近から  $a$  ( $=b$ ) は増加へ転じ  $c$  はより大きく減少する傾向を示す。これによって何らかの構造変化が110K 付近で起こっていることが確かめられた。

室温データ解析では、R 因子が2.6% になり、混晶としては予想以上の精密さで構造パラメータを決定することができた。さらに、 $\text{NH}_4$  の K サイトを占める確率  $x$  を最小二乗法に含めることにより  $x = 0.236 \pm 0.01$  を得た。この値は格子定数から求めた組成とよい一致を示す。また、フーリエ差合成法により隣合う  $\text{PO}_4$  酸素-酸素間に水素原子の二つのピークが存在することを示した。他の温度での解析でも R 因子は2.5% 程度となった。

水素原子と  $\text{NH}_4$  基を除いた、各原子の温度因子  $U_{11}$  と  $U_{33}$  の温度依存性を図1, 図2 にそれぞれ示す。図中で、破線で示したのはそれぞれ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  の K, P, O 原子の温度因子  $U_{11}$ ,  $U_{33}$  である。 $\text{K}_{0.77}(\text{NH}_4)_{0.23}\text{H}_2\text{PO}_4$  の K, P, O 原子の  $U_{33}$  を OK に外挿した値  $d_{33}$  が大きいことは、温度に依存しない K, P, O 原子位置の乱れが  $c$  軸方向にあることを意味している。この乱れは混晶になったことで生じたものと考えられる。また、 $\text{K}_{0.77}(\text{NH}_4)_{0.23}\text{H}_2\text{PO}_4$  の K, P, O 原子の温度因子  $U_{11}$  が110K 以上では KDP の K, P, O 原子の温度因子とほぼ同じ大きさになっているにもかかわらず、110K 以下では増加する傾向に変わることは、 $c$  方向への乱れとは別に新たに  $a-b$  面内で K, P, O 原子位置の乱れが生じたことを示している。一方  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  の低温相では、規則的に凍結したプロトンが P および  $\text{NH}_4$  基の  $a-b$  面内での変位をとまっていることがよく知られている。混晶の場合、110K で発生した K, P, O 原子の  $a-b$  面内の変位は不規則であることから、この乱れはプロトンの無秩序な凍結によって引き起こされたものと結論される。 $a-b$  面内の原子位置の乱れの発生する温度は、格子定数の異常を示す温度と一致しており、両現象ともプロトンの無秩序な凍結によるものと考えると矛盾なく説明できる。従って、プロトンの凍結は110K 付近で始まり、温度の下降とともにその凍結の割合が増加すると考えられる。

## 第6章 中性子回折強度データの解析

X線の結晶構造解析の結果を考慮した中性子解析を行い、プロトンの室温から12K までの広い温度範囲にわたって二つの安定位置に等確率で存在していることが結論された。

## 第7章 結 論

$\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  混晶系の誘電測定から、この系がガラス領域を持ち、 $\text{K}_{0.77}(\text{NH}_4)_{0.23}\text{H}_2\text{PO}_4$  がダイポールガラスとなることが示された。この混晶の X線精密構造解析の結果、110K 付近でプロトンの無秩序な凍結に伴う K, P, O 原子位置の乱れが  $a-b$  面内に生じていることが

明らかとなった。中性子解析の結果はプロトン無秩序な分布を示しており、X線解析によって得られた結論を強く支持している。

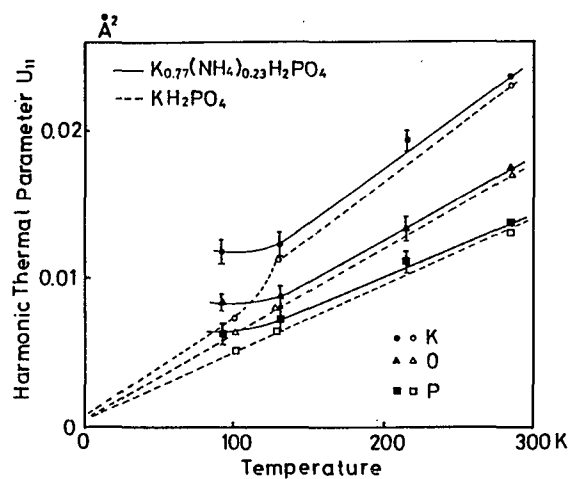


図 1

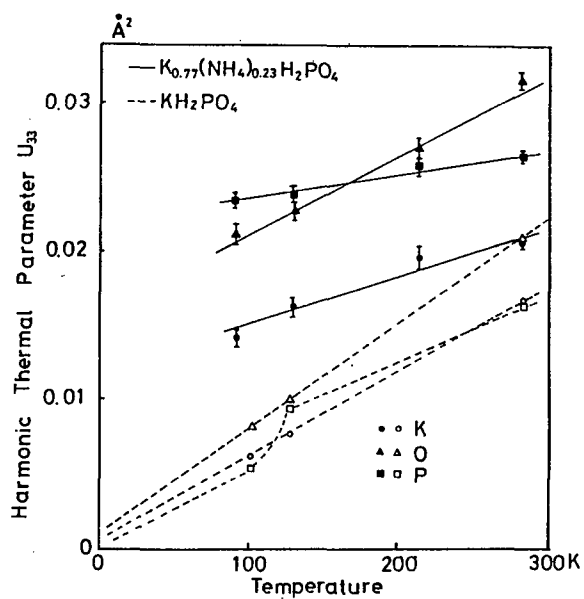


図 2

## 審 査 結 果 の 要 旨

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型の混晶  $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{PO}_4$  は 100K 以下の温度でガラス状態に転移する。この温度領域では二極小ポテンシャル内のプロトンが無秩序に凍結し、それに伴う重原子の位置の乱れが水素結合網の広がる  $a-b$  面内で発生していると推測されているため解析が複雑になり、ガラス領域での結晶構造に関する研究は進展していない。本論文は、強誘電体  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  と反強誘電体  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  の格子定数が、 $a-b$  面内で非常に近いことに着目し、 $a-b$  面内で構造不整の少ない混晶を育成し、その混晶のガラス状態に転位する際の構造変化を X 線回折及び中性子回折によって明らかにしたもので、全編 7 章より成る。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、従来結晶の育成が不可能とされていた  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  混晶の結晶育成法について詳述し、使用した X 線及び中性子回折装置の説明を与えている。

第 3 章では、本論文で用いた構造解析法の原理、測定強度の補正法について述べている。

第 4 章では、育成に成功した  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  混晶の大型単結晶を用いて誘電測定を行い、ガラス状態に特有な誘電分散特性を見いだしている。このことより、この混晶にはガラス領域が存在すると結論した。

第 5 章では、293K, 215.3K, 131.3K, 91.8K の各温度で行った X 線構造解析の結果について述べている。重原子の平均 2 乗変位の温度依存性より、高温相での構造不整は  $a-b$  面内では発生せず、 $c$  軸方向の変位成分だけ持つことが明らかになった。また、110K ではプロトンの凍結を示唆する  $a-b$  面内での重原子の乱れが新たに発生することを見出した。

第 6 章では、300K, 89K, 68K, 50K, 12K の各温度で行った中性子回折実験の解析結果について述べている。プロトンの平均 2 乗変位が室温から 17K まで殆ど一定であることから、110K 以下のガラス領域でプロトンは無秩序に凍結していることが結論された。

第 7 章は、結論であり、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型混晶のガラス領域の結晶構造は、プロトンの無秩序な凍結とそれに付随した重原子位置の  $a-b$  面内での乱れによって特徴づけられると結論している。

以上要するに本論文は、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型の混晶  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{PO}_4$  が 110K 以下でガラス状態になることを見出し、常温相での精密構造とガラス領域へ転移する際の構造変化を X 線及び中性子回折によって明らかにしたもので、応用物理学の進歩に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。